

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 00 / 146

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	16 FEB 2000
WIPO	PCT

CTV

6

Bescheinigung

09/889822

Die Clariant GmbH in Frankfurt am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme"

am 19. Januar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.


Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 09 J 131/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. Dezember 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag



Aktenzeichen: 199 01 828.6

Beschreibung

5 Wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme enthaltend neue Kolloiddispersions-Mischungen, sowie deren Verwendung.

- 10 Für die Herstellung wiederanfeuchtbarer Klebstoffbeschichtungen, auch unter Gummierung bekannt, die für Briefmarken, Briefumschläge, Etiketten u.ä. Verwendung finden, werden neben Naturprodukten wie Stärke, Dextrin- und Glutinleimen auch in beträchtlichem Umfang Polyvinylalkohole eingesetzt. Es handelt sich dabei hauptsächlich um niedermolekulare, teilverseifte
- 15 Polyvinylalkoholtypen, die entweder durch saure oder auch alkalische Verseifung erhalten werden (DD-PS 62 634). Polyvinylalkohole haben den Vorteil, daß in der Wärme Lösungen mit einem Feststoffgehalt bis 45 % möglich sind, die bei ausreichender Konservierung über längere Zeit gelagert werden können und nicht gelieren. Um gewisse Blockfestigkeiten der getrockneten Beschichtungen zu
- 20 garantieren, werden die Polyvinylalkohollösungen häufig mit homopolymeren Polyvinylacetatdispersionen abgemischt (DD-A-275 069 bzw. EP-A-0 705 896). Im Falle eines gewünschten Oberflächenglanzes können auch copolymere Kunststoffdispersionen Verwendung finden. Zur besseren Reemulgierbarkeit wird häufig ein Zusatz von Glycerin oder auch Harnstoff mitverwendet. Je nach
- 25 Abmischungsverhältnis zwischen Polyvinylalkohol und Kunststoffdispersion kann die Tackentwicklung nach Anfeuchtung des getrockneten Klebstofffilmes beeinflußt werden.

- Einige der bekannten Gummierleime haben erhebliche Nachteile nach Lagerung der
- 30 getrockneten Beschichtung, insbesondere in der Wärme bei 100°C und über einen Zeitraum von 24 Stunden.

Häufig wird nach Lagerung eine Veränderung der Beschichtung in der Weise festgestellt, daß diese sich mit Wasser nicht mehr aktivieren läßt. Die Beschichtung ist dann inaktiv und als Gummierleim nicht mehr brauchbar.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem bereitzustellen, welches sich ohne Veränderung lagern läßt und sehr gut und innerhalb sehr kurzer Zeit reaktivieren läßt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß neuartige
10 Kolloiddispersionsmischungen als Bestandteil in wiederanfeuchtbaren Klebstoffsystemen diese Aufgabe lösen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine
15 Kolloiddispersionsmischung enthält, die durch Copolymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem nichtwasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators erhalten wird.

- Der Anteil der Kolloiddispersionsmischung im wiederanfeuchtbaren Klebstoffsystem
20 liegt dabei im Bereich von 5 bis 100 %, das heißt, daß die Kolloiddispersionsmischung entweder allein oder in Form einer Abmischung mit anderen Produkten verwendet werden kann, ohne das Eigenschaftsbild der Kolloiddispersion negativ zu beeinflussen.

- 25 Als Abmischkomponenten eignen sich Kunststoffdispersionen unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, Polyvinylalkohole und/oder Stärken.

- Gegenüber wiederanfeuchtbaren Klebstoffsystemen auf Basis von Dextrin oder Polyvinylalkohol zeigt das erfindungsgemäße Klebstoffsystem der vorliegenden
30 Anmeldung eine extrem kurze Reaktivierungszeit. D.h. sofort nach Befeuchtung des getrockneten Filmes bildet sich ein sehr hoher Naßack aus, der eine sofortige

Verklebung ermöglicht, was für schnell laufende Verschlußautomaten unverzichtbar ist. Selbst bei sehr geringen Auftragsmengen ist noch eine ausreichend schnelle Reaktivierung möglich. Bei Auftragsmengen von ca. 100 g/m² und mehr, wird neben der schnellen Tackausbildung auch ein ausgeprägter Fadenzug festgestellt, was eine optimale Benetzung der Substrate zur Folge hat.

Die die Kolloiddispersion enthaltenden Klebstoffe eignen sich insbesondere für Systeme, die durch Anfeuchten mit Wasser reaktiviert werden, Klebrigkeit ausbilden und dadurch eine Verklebung ermöglichen. Beispiele für die Anwendung sind:

Briefmarken, Mundklappenleime für Briefumschläge, wiederanfeuchtbare Klebebänder und Wiederaufnahmeklebstoffe für den Fußbodenbereich.

Wiederaufnahmeklebstoffe werden für die Verklebung textiler Fußbodenbeläge herangezogen, da diese eine schnelle Renovierung, d.h. Austausch des Teppichbelages ermöglichen. Nach Heraustrennen des Fußbodenbelages können noch am Boden anhaftende Klebstoffreste nach Einwirkung von Wasser leicht entfernt werden.

Die Klebstoffe können entweder mit der Rolle, oder einem Zahnspachtel aufgebracht werden. Der textile Belag mit Doppelrückenausbildung kann direkt nach kurzer Ablüftphase in das noch nasse Klebstoffbett eingelegt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in Anwesenheit eines Emulgators, der Micellen bildet, die Copolymerisation von einem wasserlöslichen Monomer mit einem nicht wasserlöslichen Comonomer zu Kolloiddispersionsmischungen des Copolymers führt.

Emulgatoren stabilisieren die feindispersen Polymerteilchen, welche durch die Emulsionspolymerisation erzeugt werden. Bei den Emulgatoren handelt es sich üblicherweise um oberflächenaktive Stoffe bzw. Tenside. Tenside verfügen über einen charakteristischen Aufbau und weisen mindestens eine hydrophile und eine

hydrophobe funktionelle Gruppe auf. Durch diesen Aufbau können sich Tenside an der Grenzfläche zwischen Polymer- und Wasserphase anreichern und durch sterische bzw. elektrostatische Effekte ein Verschmelzen der feindispersierten Polymerteilchen verhindern. Ist der hydrophile Teil elektrisch ungeladen, spricht man von einem nichtionischen Emulgator, besitzt er negative Ladung, so nennt man ihn einen anionischen Emulgator, und sind positive Ladungen vorhanden, hat man es mit einem kationischen Emulgator zu tun. Gibt man Tenside in Wasser, bilden sich bei Überschreitung einer bestimmten Konzentration Kugelmicellen aus. Diese Eigenschaft von Tensiden hat eine große Bedeutung für die Durchführung der Emulsionspolymerisation. Diese sogenannte kritische Micellenkonzentration (KMK) ist stoffspezifisch für jedes Tensid. Erhöht man die Konzentration in Wasser deutlich über die KMK, ändert sich das Aggregationsverhalten der Tenside und es werden z.B. gestreckte Micellen (Stabmicellen) gebildet. Als Emulgatoren für die hier beschriebene Erfindung eignen sich sowohl nichtionische wie auch ionische Emulgatoren. Beispiele hierfür sind Alkylarylpolyglykoether und Alkylpolyglykoether mit jeweils 3 bis 50 mol Ethylenoxid-Einheiten, Blockcopolymere des Ethylenoxids mit Propylenoxid, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkyl- und Arylethersulfate und -phosphate mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoff-Atomen im lipophilen und bis zu 50 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten im hydrophilen Teil sowie Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure oder Alkylphenole mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

Vorzugsweise werden nichtionische Emulgatoren und Mischungen von ionischen mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt.

Als wasserlösliche Monomere werden vorzugsweise N-Methyl-N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylformamid, als nichtwasserlösliche Comonomere unsubstituierte oder alpha-substituierte Ester der Acrylsäure eingesetzt. Bevorzugt sind die Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere die C₄ bis C₈ Alkylester, wie Butyl oder Ethylhexylester. Es können auch Gemische der Acrylester eingesetzt werden oder andere Monomere, wie z.B. Ester der Maleinsäure,

bevorzugt Dioctylmaleinat.

Die Copolymerisation wird als radikalische Polymerisation bei Temperaturen von 15 bis 100°C, insbesondere 60 bis 90°C durchgeführt, als Radikalinitiator können sowohl wasserunlösliche Verbindungen wie 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) oder wasserlösliche wie 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid eingesetzt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Prozentangaben sind immer Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Herstellung einer Kolloiddispersionsmischung aus N-Vinylpyrrolidon und 2-Ethylhexylacrylat

1,6 g Natriumcarbonat und 23 g [®]Emulsogen EPN 287 (Fettalkoholpolyglykolether, Clariant) werden in 497 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 300 g Vinylpyrrolidon und 100 g 2-Ethylhexylacrylat über 180 Minuten zudosiert. Parallel dazu dosiert man eine Lösung von 2 g Azo-bis-isobutyronitril in N-Vinyl-2-pyrrolidon zu. Nach Beendigung der Monomerdosierung wird die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 80°C nachgeheizt, anschließend abgekühlt und bei unter 30°C über 180 µm-Filter abgelassen.

Die Kolloiddispersionsmischung weist folgende Merkmale auf:

Feststoffgehalt	30,3%
-----------------	-------

K-Wert	66
--------	----

Partikelgrößenverteilung aus Mastersizer-Messung

5	Volumen(Massen)-anteile:	dv(10%) 0.127 μm
		dv(50%) 0.418 μm
		dv(90%) 1.623 μm
	N-Vinyl-2-pyrrolidon	600 ppm
	2-Ethylhexylacrylat	< 25 ppm

Beispiel 2

Herstellung einer Kolloiddispersionsmischung aus N-Vinylformamid und Dioctylmaleinat

1,6 g Natriumcarbonat und 16 g Arkopal N 308 (Nonylphenolpolyglykoether mit 30 EO, Clariant GmbH) werden in 500 g E-Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 340,6 g N-Vinylformamid und 59,4 g Dioctylmaleinat über 180 Minuten zudosiert. Parallel dazu dosiert man eine Lösung von 2 g Azo-bis-isobutyronitril in N-Vinylformamid zu. Nach Beendigung der Monomerdosierung wird die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 80°C nachgeheizt, anschließend abgekühlt und bei unter 30°C über 180 μm -Filter abgelassen.

Die Kolloiddispersionsmischung weist folgende Merkmale auf:

Feststoffgehalt 34%

K-Wert 73,8

Partikelgrößenverteilung aus Mastersizer-Messung

25	Volumen(Massen)-anteile:	dv(10%) 0,322 μm
		dv(50%) 0,715 μm
		dv(90%) 1,321 μm

N-Vinylformamid < 0,1 %

Dioctylmaleinat 1,4 %

Im folgenden werden mehrere Beispiele für wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme beschrieben, deren Prüfung wie folgt durchgeführt wurde:

Der zu prüfende wiederanfeuchtbare Klebstoff wurde in einer Naßfilmstärke von 50 μ auf ein einseitig satiniertes Natronkraftpapier (definierte Reißfestigkeit 100 g) von 5 cm Breite und 60 cm Länge aufgebracht. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur. Anschließend wurden die beschichteten Papierstreifen 24 Stunden im Normklima (23°C und 50 % relativer Feuchte) gelagert.

Die Prüfung der Abbindegeschwindigkeit wurde auf dem Werle Tack Tester durch Laminieren eines beschichteten Papiers mit einem unbeschichteten Papier durchgeführt.

Für die Prüfung wurde die Geräteeinstellung wie folgt vorgenommen:

Offene Zeit:	0,5 Sekunden
Geschlossene Zeit:	0,5 Sekunden

Die Befeuchtung der beschichteten Papiere wurde über eine 2 %ige Lösung aus Tylose MH 1500 K vorgenommen. Die Auftragsmenge ist durch den verwendeten Rakel bestimmt und beträgt 22 μ naß.

Das Prüfergebnis wird auf einer mitlaufenden Scheibe angezeigt. Aussagen sind möglich vom Zeitpunkt der beginnenden (Naß-)Tackentwicklung bis zum Papierriß.

Beispiel 3

Verwendung der Kolloiddispersionsmischung aus Beispiel 1 als

wiederanfeuchtbare Klebstoffsystem (Anteil Kolloiddispersionsmischung im Klebstoffsystem: 100 %).

Das Klebstoff-System zeigt trotz eines Feststoffgehaltes von 30 % eine relativ schnelle Trocknung. Es zeichnet sich in der Trocknungsphase zunächst durch einen hohen Naßtack und einen ausgezeichneten Verlauf aus und bildet geschlossene, sehr glatte Filme die eine hohe Blockfestigkeit zeigen. Bei Ausschluß von Wasser

können z.B. Beschichtungen auf Papier, Schicht gegen Schicht, gelagert werden, ohne miteinander zu verkleben. Dies wird nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei Temperaturen von 50°C mit einer Auflast von 200 g/cm² erreicht.

5 Beispiel 4

Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer Vinylacetat-Polymerdispersion (Feststoffgehalt ca. 50 %), z.B. ®Mowilith DH 257 (Clariant GmbH), im Verhältnis 80:20 gemischt.

10 Beispiel 5

Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer Vinylacetat-Polymerdispersion (Feststoffgehalt ca. 50 %), z.B. ®Mowilith DH 257 (Clariant GmbH), im Verhältnis 20:80 gemischt.

15 Beispiel 6

Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer 30 %igen Lösung eines Polyvinylalkohols, z.B. ®Mowiol 4-88 (Clariant GmbH), im Verhältnis 80:20 gemischt.

20 Für die Abmischung wird der Polyvinylalkohol unter Rühren in Wasser bei 90°C gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur kann eine Abmischung in obigem Verhältnis vorgenommen werden.

Beispiel 7

25 Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer 30 %igen Lösung eines Polyvinylalkohols, z.B. ®Mowiol 4-88 (Clariant GmbH), im Verhältnis 20:80 gemischt.

30 Für die Abmischung wird der Polyvinylalkohol unter Rühren in Wasser bei 90°C gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur kann eine Abmischung in obigem Verhältnis vorgenommen werden.

Beispiel 8

Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer 6 %igen Lösung aus ®Emcol Stärke UK/N (Fa. Emsland) im Verhältnis 80:20 gemischt.

- 5 Die Stärkelösung wird hergestellt durch Einstreuen des in kaltem Wasser löslichen Stärkepulvers in Wasser. Um Verklumpungen zu vermeiden, muß die Herstellung der Stärkelösung unter ständigem Rühren vorgenommen werden. Die Stärkelösung ist anschließend durch Zusatz von Konservierungsmittel vor Befall zu schützen.

Beispiel 9

Die Kolloiddispersionsmischung des Beispiels 1 wird mit einer 6 %igen Lösung aus ®Emcol Stärke UK/N (Fa. Emsland) im Verhältnis 20:80 gemischt.

- 15 Die Stärkelösung wird hergestellt durch Einstreuen des in kaltem Wasser löslichen Stärkepulvers in Wasser. Um Verklumpungen zu vermeiden, muß die Herstellung der Stärkelösung unter ständigem Rühren vorgenommen werden. Die Stärkelösung ist anschließend durch Zusatz von Konservierungsmittel vor Befall zu schützen.

Die Ergebnisse der Prüfung der wiederanfeuchtbaren Klebstoffsysteme der Beispiele 3 bis 9 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Offene Zeit	Geschlossene Zeit	Klebstoffauftrag 50 µ Naßfilm	Abbindebeginn Sekunden	100 g Wert nach	Wiederan- feuchtbarkeit
3	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 3 s	6 s	sehr gut
4	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 3,5 s	7 s	sehr gut
5	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 5 s	8 s	befriedigend
6	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 4 s	8 s	sehr gut
7	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 3,5 s	9 s	sehr gut
8	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 4,5 s	8 s	sehr gut
9	0,5 s	0,5 s	problemlos	nach 10 s	16 s	gut

Patentansprüche

1. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kolloiddispersionsmischung enthält, die durch Copolymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem nichtwasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators erhalten wird.

2. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Kolloiddispersionsmischung im Klebstoffsystem im Bereich von 5 bis 100 % liegt.

3. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Kunststoffdispersionen unterschiedlicher Monomerenzusammensetzung, Polyvinylalkohol und/oder Stärke enthält.

4. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Monomer N-Methyl-N-Vinylacetamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon oder N-Vinylformamid eingesetzt wird.

5. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wasserlösliches Comonomer ein unsubstituierter oder alpha-substituierter Ester der Acrylsäure oder ein Ester der Maleinsäure eingesetzt wird.

6. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Monomer N-Vinyl-2-pyrrolidon und als nicht-wasserlösliches Monomer ein Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt wird.

7. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wasserlösliches Monomer Butyl- oder Ethylhexylacrylsäureester oder Dioctylmaleinat eingesetzt wird.

5 8. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren nichtionische Emulgatoren oder Mischungen aus ionischen mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden.

10 9. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren Alkylarylpolyglykoether oder Alkylpolyglykoether mit jeweils 3 bis 50 mol Ethylenoxid-Einheiten, Blockcopolymere des Ethylenoxids mit Propylenoxid, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkyl- und Arylethersulfate und -phosphate mit
15 jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoff-Atomen im lipophilen und bis zu 50 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten im hydrophilen Teil sowie Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure oder Alkylphenole mit jeweils vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

20 10. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation als radikalische Polymerisation durchgeführt wird.

25 11. Wiederanfeuchtbares Klebstoffsystem gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation bei 60 bis 90°C durchgeführt wird.

12. Verwendung des wiederanfeuchtbaren Klebstoffsystems gemäß Anspruch 1 für Briefmarken, Mundklappenleime für Briefumschläge, Klebebinder und Klebstoffe für den Fußbodenbereich.

Zusammenfassung

Wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue wiederanfeuchtbare Klebstoffsysteme, enthaltend Kolloiddispersionsmischungen die durch Copolymerisation eines wasserlöslichen Monomers mit einem nicht-wasserlöslichen Comonomer in Gegenwart eines micellenbildenden Emulgators erhalten werden, sowie deren Verwendung.

